

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C02F 1/58, 1/42	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/62830 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/03673 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. Mai 1999 (27.05.99) (30) Prioritätsdaten: 198 24 615.3 2. Juni 1998 (02.06.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DYNEON GMBH [DE/DE]; D-84504 Burgkirchen (DE). AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG [DE/DE]; D-65926 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FELIX, Bernd [DE/DE]; Rehdorf 1, D-84508 Burgkirchen (DE). ZIPPLIES, Tilman [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 142, D-84489 Burghausen (DE). FÜHRER, Stephan [DE/DE]; Ludwigshafener Strasse 1, D-84508 Burgkirchen (DE). KAISER, Thomas [DE/DE]; Frankfurter Strasse 193a, D-65779 Kelkheim (DE). BUDESHEIM, Armin [DE/DE]; Sonnenhöhe 20, D-65207 Wiesbaden-Naurod (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: DYNEON GMBH; D-84504 Burgkirchen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR RECOVERING FLUORINATED ALKANOIC ACIDS FROM WASTE WATERS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR RÜCKGEWINNUNG VON FLUORIERTEN ALKANSÄUREN AUS ABWÄSSERN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for recovering fluorinated emulsifying agent acids from waste waters, characterized in that the finely dispersed solids in the waste water are stabilized with a nonionic or cationic surfactant or an analogous acting surface active substance, the fluorinated emulsifying agent acids are subsequently bonded on an anion exchange resin and the fluorinated emulsifying agent acids are eluted from the latter.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von fluorierten Emulgatorsäuren aus Abwasser, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die im Abwasser feinverteilten Feststoffe mit einem nichtionischen oder kationischen Tensid beziehungsweise einer analog wirkenden oberflächenaktiven Substanz stabilisiert und anschließend die fluorierten Emulgatorsäuren an ein Anionentaucherharz bindet und aus diesem die fluorierten Emulgatorsäuren eluiert.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

BeschreibungVerfahren zur Rückgewinnung von fluorierten
Alkansäuren aus Abwässern

10

Für die Polymerisation fluorierter Monomerer in wäßriger Dispersion werden fluorierte Alkansäuren als Emulgatoren eingesetzt, da sie keine telogenen Eigenschaften haben. Vor allem werden die Salze, vorzugsweise die Alkali- oder Ammoniumsalze, von perfluorierten oder teilfluorierten Alkancarbonsäuren oder -sulfonsäuren verwendet. Diese Verbindungen werden durch Elektrofluorierung oder durch die Telomerisation fluorierter Monomerer hergestellt, was mit hohem Aufwand verbunden ist. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, diese Wertstoffe aus Abwässern wiederzugewinnen.

Aus der US-A-5 442 097 ist ein Verfahren zur Rückgewinnung von fluorierten Carbonsäuren in verwertbarer Form aus verunreinigten Ausgangsmaterialien bekannt, wobei man aus diesen Materialien im wäßrigen Medium mit einer hinreichend starken Säure die fluorierte Carbonsäure nötigenfalls freisetzt, diese mit einem geeigneten Alkohol umsetzt und den gebildeten Ester abdestilliert. Als Ausgangsmaterial kann hierbei eine Polymerisationsflotte dienen, insbesondere aus der sogenannten Emulsionspolymerisation, bei der das Fluoropolymer in Form kolloidaler Teilchen mit Hilfe relativ hoher Mengen an Emulgator hergestellt wird. Dieses Verfahren hat sich sehr gut bewährt, setzt aber eine gewisse Konzentration an fluorierter Carbonsäure im Ausgangsmaterial voraus.

Aus der DE-A-20 44 986 ist ein Verfahren zur Gewinnung von Perfluorcarbonsäuren aus verdünnter Lösung bekannt, wobei man die verdünnte Lösung der Perfluorcarbonsäuren in Adsorptionskontakt mit einem schwachbasischen Anionenaustauscherharz bringt und dadurch die in der Lösung enthaltene Perfluorcarbonsäure an das Anionenaustauscherharz adsorbiert, das Anionenaustauscherharz mit einer wäßrigen Ammoniaklösung eluiert und damit die adsorbierte Perfluorcarbonsäure in das Elutionsmittel überführt und schließlich die Säure aus dem Eluat gewinnt. Für eine vollständige Elution werden jedoch relativ große Mengen an verdünnter Ammoniaklösung benötigt und außerdem ist dieses Verfahren sehr zeitraubend. Diese Nachteile überwindet das aus der US-A-4 282 162 bekannte Verfahren zur Elution von an basischen Anionenaustauschern adsorbierten fluorierten Emulgatorsäuren, bei dem die Elution der adsorbierten fluorierten Emulgatorsäure aus dem Anionenaustauscher mit einem Gemisch aus verdünnter Mineralsäure und einem organischen Lösungsmittel vorgenommen wird. Bei diesem Verfahren wird durch den Einsatz der Säure gleichzeitig die Regeneration des Austauscherharzes bewirkt.

Es wurde gefunden, daß dieses letztgenannte Verfahren vor allem dann in der betrieblichen Praxis Probleme aufwirft, wenn das verarbeitete Abwasser sehr feinteilige Feststoffe enthält, die oft bisher nicht oder zumindest nicht als störend erkannt worden waren. In diesem Falle setzen sich die das Anionenaustauscherharz enthaltenden Apparaturen mehr oder weniger schnell mit diesen Feststoffen zu, was sich durch erhöhten Strömungswiderstand und verminderte Leistungsfähigkeit bemerkbar macht. Die üblichen vorgeschalteten Filter oder Fritten sind hierbei wirkungslos.

35

Es wurde außerdem gefunden, daß diese Schwierigkeiten dadurch bedingt sind, daß die feinteiligen Feststoffe durch die Emulgatorsäuren in einer relativ stabilen kolloidalen Feinverteilung gehalten werden. Wenn nun
5 diese Säuren durch das Anionenaustauscherharz aus dem System entfernt werden, wird diese relativ stabile Feinverteilung gestört und der Feststoff fällt aus und verstopft das Austauscherharz. Es wurde somit weiterhin gefunden, daß die Leistungsfähigkeit des aus der
10 US-A-4 282 162 bekannten Verfahrens erheblich gesteigert werden kann und auch für Abwässer geeignet ist, die feinteilige Feststoffe enthalten, wenn man die Verteilung der Feststoffe im Abwasser durch Zugabe eines nichtionischen oder kationischen oberflächenaktiven
15 Zusatzstoffes (Tensid) stabilisiert, bevor man dieses mit dem Anionenaustauscher in Kontakt bringt. Die nichtionischen oder kationischen Tenside werden vom Anionenaustauscher nicht gebunden.

20 Die Erfindung bezieht sich somit auf ein Verfahren zur Gewinnung von fluorierten Emulgatorsäuren aus Abwasser, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die im Abwasser feinverteilten Feststoffe mit einem nichtionischen oder kationischen Tensid beziehungsweise einer analog
25 wirkenden oberflächenaktiven Substanz stabilisiert und anschließend die fluorierten Emulgatorsäuren an ein Anionenaustauscherharz bindet und aus diesem die fluorierten Emulgatorsäuren eluiert.

30 Als Abwässer kommen Prozeßabwässer in Betracht, in denen oberflächenaktive fluorierte Alkansäuren enthalten sind. Besonders geeignet ist das Verfahren für Abwässer aus der Polymerisation fluorierter Monomere nach dem sogenannten Emulsionsverfahren, bei dem das fluorierte Monomere unter
35 mildem Rühren unter Einsatz einer relativ hohen

Konzentration an fluorierter Emulgatorsäure in ein feinteiliges Polymeres überführt wird, das in feindisperser, kolloidaler Form vorliegt und wobei der so gewonnene Latex nach Erreichen der gewünschten Feststoffkonzentration, beispielsweise durch intensives Rühren, koaguliert wird, wodurch sich das Polymer als feines Pulver abscheidet.

Es wurde gefunden, daß bei der bekannten Aufarbeitung vor allem relativ niedermolekulare Polymeranteile Schwierigkeiten machen, wobei sich diese niedermolekularen Polymeren besonders störend bemerkbar machen, wenn das Polymerisationsverfahren zu einer breiten Molgewichtsverteilung führt. Auch bei solchen "schwierigen" Abwässern zeigt sich die Leistungsfähigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Es wurde weiterhin gefunden, Feststoffe abzutrennen, bevor das Abwasser mit dem Ionenaustauscherharz in Kontakt gebracht wird (deutsche Patentanmeldung 198 24 614.5 vom 02.06.1998 mit dem Titel "Verfahren zur Rückgewinnung von fluorierten Alkansäuren aus Abwässern"). Nachteilig ist hierbei jedoch der große apparative Aufwand für die Feststoffabtrennung sowie die Menge der zuzugebenden Hilfschemikalien (zum Beispiel Kalkmilch, Aluminiumsalze, Flockungshilfsmittel). Insbesondere bei geringen Feststoffkonzentrationen sind für eine vollständige Entfernung der Kolloidalen größere Mengen der Chemikalien erforderlich, die nur begrenzt in der Feststoffabtrennung wieder entfernt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der apparative und chemische Aufwand erheblich reduziert, da bereits die Zugabe geringer Mengen eines vorzugsweise gut biologisch abbaubaren Tensids für eine Stabilisierung der Kolloide

genügt und einen störungsfreien Betrieb des Ionenaustauschers gewährleistet.

Die Adsorption der Emulgatorsäuren an Austauschharze kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Geeignet sind insbesondere stark basische Anionenaustauscherharze, wie sie beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen ®AMBERLITE IRA-402, ®AMBERJET 4200 (beide: Rohm & Haas), ®PUROLITE A845 (Purolite GmbH) oder ®LEWATIT MP-500 (Bayer AG) erhältlich sind.

Die Adsorption kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei die Austauschharze in den üblichen Apparaturen wie Röhren oder Säulen angeordnet sind, die von dem Abwasser durchströmt werden.

Die Elution der gebundenen Emulgatorsäuren erfolgt ebenfalls in an sich bekannter Weise, wobei das Verfahren nach der US-A-4 282 162 bevorzugt wird.

Für die Gewinnung der Emulgatorsäuren in der erforderlichen hohen Reinheit für den Einsatz in der Polymerisation eignen sich beispielsweise die Verfahren nach der obengenannten US-A-5 442 097 oder das Verfahren nach der US-A-5 312 935, bei dem man das Eluat zunächst weitgehend wasserfrei macht und dann mit Oxidationsmitteln behandelt.

Das nach der Adsorption der Emulgatorsäuren verbleibende Abwasser wird je nach Gehalt an sonstigen Stoffen in bekannter Weise aufgearbeitet.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen noch näher erläutert.

Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiel

Als Ausgangsmaterial dient ein Abwasser aus der Copolymerisation von Tetrafluorethylen und Perfluor(n-propyl-vinyl)ether, bei der das Ammoniumsalz der n- und iso-Perfluorooctansäure (PFOS) als Emulgator eingesetzt wird. Die PFOS-Konzentration beträgt 750 mg/l.

In einem Rührgefäß werden 1000 g dieser Flotte mit 0,1 g des nichtionischen Tensids ®TRITON X-100 (Rohm & Haas, p-Octylphenol-oxethylat, CAS-Nr. 9002-93-1) beziehungsweise ®GENAPOL UD 088 (Hoechst AG, Fettalkoholpolyglykoether) versetzt und gerührt.

Etwa 50 ml eines handelsüblichen stark basischen Ionenaustauscherharzes (®AMBERLITE IRA-402, Rohm & Haas; Styrol-Divinylbenzol-Typ, Anion: Chlorid, Gel, Totalkapazität 1,3 eq/l, Schüttgewicht 710 g/l) werden in eine mit Glasfritte versehene zylindrische Glassäule (Länge 25 cm, Durchmesser 16 mm) gegeben und mit Wasser gespült. Zur Beladung des Ionentauschers wird die Lösung mit einer Pumpe im Aufstrom durch das Bett gefördert. Das austretende Wasser wird in mehreren Proben gesammelt und die PFOS-Konzentration bestimmt. Der Druckverlust über das Ionenaustauscherbett wird mit einem Manometer gemessen. Das austretende Wasser wird in mehreren Proben gesammelt und die PFOS-Konzentration bestimmt.

Der Beladungsversuch ohne Tensidzugabe (Vergleichsbeispiel) mußte abgebrochen werden, da infolge von ausgefallenem Polymer ein Druckverlust von über 1 bar/m überschritten wurde und das Harz deutlich verklebte.

		Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Vergleichs- beispiel
	Tensid:	@GENAPOL	@TRITON	@TRITON	@TRITON	ohne
Menge Abwasser [ml]	Konzen- tration:	100 mg/l	100 mg/l	200 mg/l	400 mg/l	---
		Druckverlust über Ionentauscherbett [bar/m]				
0		0,12	0,24	0,24	0,16	0,20
200		0,16	0,20	0,24	0,16	0,40
300		0,12	0,24	0,24	0,24	
400		0,12	0,24	0,24		1,60 (Abbruch)
500		0,12	0,24		0,24	
600		0,12	0,24		0,24	
1000		0,12				
PFOS im Abwasser [mg/l]		2,5	5,1	4,2	4,2	3,3

5 Beispiel 5

Aus Methanol, konzentrierter Schwefelsäure (96 %) und
 Wasser werden 150 ml einer Elutionslösung gemischt
 (Massenanteile 89 %, 7 %, 4 %). Die Ionentauschersäule
 10 wird nach der Beladung zunächst mit 100 ml Wasser
 gespült, um Reste des Abwassers aus der Säule zu
 entfernen. Dann wird die Elutionslösung mit einer
 Lineargeschwindigkeit von 0,5 m/h über die Säule
 gefördert und aufgefangen. Die Säule wird abschließend
 15 mit weiteren 50 ml Wasser gespült. Die Elutionslösung
 enthält etwa 95 % der im Abwasser eingesetzten
 Emulgatorlösung.

Ansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von fluorierten
Emulgatorsäuren aus Abwasser, dadurch gekennzeichnet,
5 daß man die im Abwasser feinverteilten Feststoffe mit
einem Tensid beziehungsweise einer oberflächenaktiven
Substanz stabilisiert und anschließend die fluorierten
Emulgatorsäuren an ein Anionentauscherharz bindet und
aus diesem die fluorierten Emulgatorsäuren eluiert.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
ein Abwasser aus der Polymerisation fluorierter
Monomere eingesetzt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch
gekennzeichnet, daß die in Feststoffe überführbaren
Anteile ausgefällt werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden
20 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das eingesetzte
Anionenaustauscherharz stark basisch ist.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden
25 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Elution mit
einem Gemisch aus verdünnter Mineralsäure und einem
organischen Lösungsmittel erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/03673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C02F1/58 C02F1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

A	US 4 282 162 A (HOECHST) 4 August 1981 (1981-08-04) cited in the application claims 1-5	
---	--	--

A	EP 0 566 974 A (HOECHST) 27 October 1993 (1993-10-27) claims 1-10	
---	---	--

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 1999

Date of mailing of the international search report

04/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/03673

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4282162 A	04-08-1981	DE 2903981 A	07-08-1980
		CA 1135283 A	09-11-1982
		EP 0014431 A	20-08-1980
		JP 1456552 C	09-09-1988
		JP 55104651 A	11-08-1980
		JP 63002656 B	20-01-1988
EP 566974 A	27-10-1993	DE 4213154 C	17-06-1993
		CA 2094557 A	23-10-1993
		DE 59300654 D	02-11-1995
		HK 1007742 A	23-04-1999
		JP 6025072 A	01-02-1994
		PL 298658 A	13-12-1993
		US 5312935 A	17-05-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03673

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C02F1/58 C02F1/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 282 162 A (HOECHST) 4. August 1981 (1981-08-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5	
A	EP 0 566 974 A (HOECHST) 27. Oktober 1993 (1993-10-27) Ansprüche 1-10	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. September 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fouquier, J-P

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/03673

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4282162 A	04-08-1981	DE 2903981 A	07-08-1980
		CA 1135283 A	09-11-1982
		EP 0014431 A	20-08-1980
		JP 1456552 C	09-09-1988
		JP 55104651 A	11-08-1980
		JP 63002656 B	20-01-1988
<hr/>			
EP 566974 A	27-10-1993	DE 4213154 C	17-06-1993
		CA 2094557 A	23-10-1993
		DE 59300654 D	02-11-1995
		HK 1007742 A	23-04-1999
		JP 6025072 A	01-02-1994
		PL 298658 A	13-12-1993
		US 5312935 A	17-05-1994
<hr/>			